

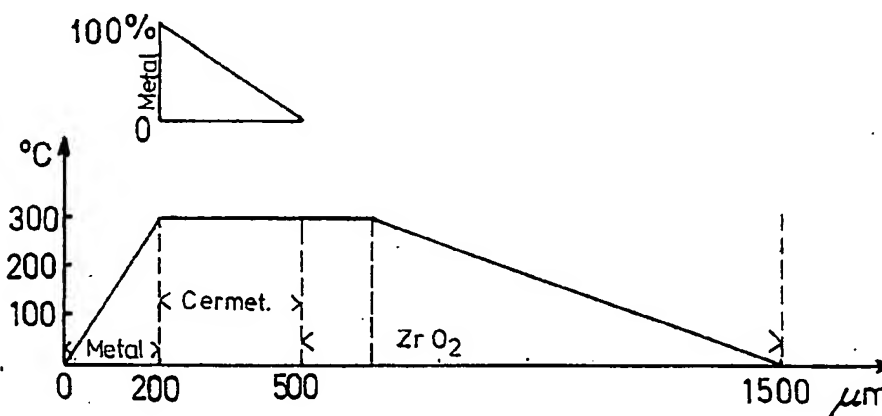
PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>4</sup> :  C23C 4/00, B32B 15/20	A1	(11) International Publication Number: WO 86/ 04615 (43) International Publication Date: 14 August 1986 (14.08.86)
(21) International Application Number: PCT/NO86/00007 (22) International Filing Date: 29 January 1986 (29.01.86) (31) Priority Application Number: 850403 (32) Priority Date: 1 February 1985 (01.02.85) (33) Priority Country: NO  (71)(72) Applicant and Inventor: KVERNES, Ingard [NO/NO]; Nygård 10, N-1482 Nittedal (NO). (74) Agent: Gørbitz, Johan, H.; Bryn & Aarflot A/S, P.O. Box 1364 Vika, N-0114 Oslo 1 (NO).  (81) Designated States: AT (European patent), BE (European patent), BR, CH (European patent), DE (European patent), FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, LU (European patent), NL (European patent), NO, SE (European patent),	US.  Published <i>With international search report.</i>	

(54) Title: ALUMINIUM-BASED ARTICLE HAVING A PROTECTIVE CERAMIC COATING, AND A METHOD OF PRODUCING IT



## (57) Abstract

Aluminium-based article having a heat and corrosion protective coating, especially engine parts such as piston crown or cylinder head, and a method of preparing said article. The coating consists of an aluminium-based bonding layer, preferably having a thickness in the range 0.1-0.6 mm, and an outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide, preferably having a thickness in the range 0.5-2.5 mm, and optionally a cermet layer, comprising zirconium dioxide and an aluminium-based metal component, between the bonding layer and the outer zirconium dioxide top layer. The bonding layer is applied to the substrate by thermal spraying of a rapidly solidified powder, substantially consisting of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si, the particles of the powder having a frozen unstable micro-structure. The cermet layer desirably is a layer consisting of zirconium dioxide and an aluminium-based alloy, the metal content of the cermet layer decreasing substantially uniformly in the direction towards the outer zirconium dioxide top layer. The cermet layer preferably has a thickness in the range 0.2-0.6 mm. Also the cermet and zirconium oxide layers are deposited by thermal spraying.

*FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY*

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	GA	Gabon	MR	Mauritania
AU	Australia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BB	Barbados	HU	Hungary	NL	Netherlands
BE	Belgium	IT	Italy	NO	Norway
BG	Bulgaria	JP	Japan	RO	Romania
BR	Brazil	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Denmark	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland	ML	Mali		
FR	France				

ALUMINIUM-BASED ARTICLE HAVING A PROTECTIVE CERAMIC COATING, AND A METHOD OF PRODUCING IT.

This invention relates to an aluminum-based article provided with a heat barrier coating, especially engine parts such as piston crown or cylinder head a method of producing it, and the use of such coatings on aluminum-based surfaces for the protection against the effect of high temperatures, especially heat shock, and against corrosion; and the use of a special bonding layer.

It is known that metal articles can be coated with a heat barrier making the article more resistant to high temperatures. For instance, it is known to coat e.g. an engine piston with ceramic materials. More particularly, it is known to coat aluminum-based (silumin) engine pistons with a heat barrier in the form of a sandwich coating comprising alternate layers of ceramic material, such as  $ZrO_2$ , and cermet layers in which zirconium dioxide may be included. A known coating of this type comprises a Ni-Al bonding layer on the substrate, followed by a cermet layer (30% NiAl, 70% ceramics), a ceramic layer, and thereafter several cermet layers (70% NiAl, 30% ceramics) alternating with ceramic layers, the outer layer being ceramic.

Such a sandwich coating, having  $ZrO_2$  as ceramics, has been tested, by the present inventor among others, using a test generally accepted for such coatings. This "accelerated" test essentially consists in subjecting the coating to treatment cycles comprising heating and quenching, each cycle consisting in that the coating is exposed for fifteen seconds to a flame having a temperature of  $1100^{\circ}C$ , whereupon the coating is water cooled for fifteen seconds, followed by drying with pressurized air.

It was found that said sandwich coating does not meet the usual requirements of heat resistance for coatings on aluminum alloy. Cracks/flakes arose, first in the cermet material, and then the  $ZrO_2$  top layer began to spall.

To my knowledge it has not till now been reported that ceramic coatings have been made to adhere durably on aluminum alloys, tested in the above mentioned generally accepted way.

For iron/steel substrates it is known to use a bonding layer of  $MCr AlY$ , wherein  $M = Ni, Co, Fe$  or  $NiCo$ . For Al-based substrates it is known, as mentioned above, to use a bonding layer of nickel aluminide, i.e. nickel is the main metal.

It was now found that heat barrier coatings including an outer top layer of stabilized or partially stabilized  $ZrO_2$  can advantageously be deposited on substrates of aluminum alloy, such as silumin, by means of a special bonding layer of aluminum alloy. Preferably a cermet layer is used between the bonding layer and the outer  $ZrO_2$  top layer.

Thus, the invention relates to an aluminium-based article having a heat and corrosion protective, heat shock resistant coating, especially engine parts such as piston head, cylinder head or cover, characterized in that it has a coating consisting of an aluminium-based bonding layer and an outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide, and optionally a cermet layer, comprising zirconium dioxide and an aluminum-based metal component, between the bonding layer and the outer zirconium dioxide top layer. The bonding layer preferably has a thickness in the range 0.1 - 0.6 mm, especially about 0.3 mm. The outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide preferably has a thickness in the range 0.5 - 2.5 mm, especially 1.0 - 1.5 mm.

A preferred embodiment of the article according to the invention resides in that the bonding layer is applied by thermal spraying of a rapidly solidified powder. The particle sizes of the powder preferably lie in the range 5  $\mu\text{m}$  - 60  $\mu\text{m}$ , especially 10 - 40  $\mu\text{m}$ .

According to a further, preferred embodiment the bonding layer substantially consists of 60 - 80% by weight of Al and 40 - 20% by weight of Si. Thus, said powder preferably has this composition.

Another preferred embodiment resides in that the cermet layer is a layer substantially consisting of zirconium dioxide and an aluminum-based alloy, preferably an alloy of 60 - 80% by weight of Al and 40 - 20% by weight of Si, and that the metal ratio of the cermet layer decreases substantially uniformly in the direction towards the outer zirconium dioxide top layer, the zirconium dioxide ratio of the cermet layer increasing from 0 farthest in to 100% zirconium dioxide at the transition into the outer top layer. The cermet layer preferably has a thickness in the range 0.2 - 0.6 mm.

According to a further, preferred embodiment of the article according to the invention the outer top layer of stabilized or partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  has a porosity in the range 5 - 15% by volume.

The invention also includes a method of preparing an aluminum-based article having a heat and corrosion protective, heat shock resistant coating, especially engine parts such as piston head, cylinder head or cover, and the method is characterized by applying to the surface to be coated an Al-based bonding layer, preferably having a thickness in the range 0.1 - 0.6 mm, especially about 0.3 mm, and an outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide, preferably having a thickness in the range 0.5 - 2.5 mm, especially 1.0 - 1.5 mm, and optionally a cermet layer,

comprising zirconium dioxide and an aluminium-based metal component, between the bonding layer and the outer zirconium dioxide top layer.

According to a preferred embodiment of the method of the invention the bonding layer is applied by thermal spraying of a rapidly solidified powder, preferably a powder having particle sizes in the range 5  $\mu\text{m}$  - 60  $\mu\text{m}$ , especially 10 - 40  $\mu\text{m}$ .

According to a further, preferred embodiment of the method, an alloy substantially consisting of 60 - 80% by weight of Al and 40 - 20% by weight of Si is used as aluminum-based alloy for the bonding layer.

According to another preferred embodiment of the method there is applied as cermet layer a layer substantially consisting of zirconium dioxide and an aluminium-based alloy, preferably an alloy of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si, the cermet layer being applied having a substantially uniformly decreasing metallic proportion, considered in the direction towards the outer zirconium dioxide top layer, the zirconium dioxide proportion of the cermet layer increasing correspondingly from zero farthest in to 100% zirconium dioxide at the transition into the outer top layer. The cermet layer is preferably given a thickness in the range 0,2-0,6 mm.

According to a further preferred embodiment of the method according to the invention the cermet layer is applied by thermal spraying, the substrate being maintained at a temperature of about 300°C during spraying using gas cooling, for instance with a mixture of air and CO<sub>2</sub>, the substrate being preferably maintained at about 300°C also during the spraying of the initial 100-200  $\mu\text{m}$  of the ZrO<sub>2</sub> layer, whereafter the remainder of the ZrO<sub>2</sub> layer is sprayed using controlled cooling, preferably with CO<sub>2</sub> gas, such that the surface temperature of the work-piece gradually falls to about

100°C at the end of the  $\text{ZrO}_2$  spraying.

The zirconium dioxide layer can be applied by thermal spraying in a conventional manner. While a surface temperature of about 300°C is preferred for the substrate during spraying of the cermet layer, it has been found advantageous for the purposes of the invention to cool the work-piece (the substrate, for instance a piston crown) somewhat more strongly during the spraying of the zirconium dioxide layer, i.e. such that the surface temperature gradually falls to about 100°C at the end of the entire spraying operation. Most preferred, however, is the use of the modification of the cooling which resides in that the surface temperature of about 300°C is maintained also during the spraying of the initial 100-200  $\mu\text{m}$ , preferably about 150  $\mu\text{m}$ , of the zirconium dioxide layer, whereupon a stronger cooling with gas is started. Control of the cooling is readily achieved by a suitable choice of cooling gas and the temperature thereof.

The expressions "stabilized" and "partially stabilized", which are known to those skilled in the art, refer to the fact that the  $\text{ZrO}_2$  lattice can be stabilized by means of other oxides, especially  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$ . Powders of so stabilized or partially stabilized  $\text{ZrO}_2$  are commercially available. For the purposes of the invention there is preferably used a partially stabilized cubic  $\text{ZrO}_2$  containing up to 20% by weight of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , preferably about 8% by weight of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , or up to 24% by weight of  $\text{MgO}$ .

The expression "rapidly solidified metal powder" is well known to metallurgists. Rapid solidification is used to "freeze" a desired, unstable metal structure which would not be obtained if for instance metal droplets are cooled slowly. Rapid solidification is especially applicable when it is desired to obtain an

alloy having greater solubility for one or more alloy components, or in order to avoid segregation in the material, that is achieve greater homogeneity. The production of rapidly solidified metal powders is generally known. Such metal powders are usually produced using a cooling rate of the order of magnitude of  $10^6$  °C/minute. However, a cooling rate as high as  $10^6$  °C/minute is not always required in making powders suitable for use in this invention as a lower cooling rate may provide a micro-structure homogeneity which is sufficient for some applications.

Ceramic coatings on combustion engine parts which are to be exposed to high temperatures must have good thermal shock and adherence properties, and good erosion and corrosion characteristics. The bonding layer which is used according to the invention has been found to be of decisive importance in order to obtain a successful total coating having a long life.

It has been found that the bonding layer should have a thickness in the range of about 0.1-0.6 mm, preferably about 0.3 mm. If the bonding layer is thinner than 0.1 mm it tends to be inadequate in its main function, which is to bond the underlying substrate to the overlying layer, and a bonding layer thicker than 0.6 mm has turned out to entail increased risk of material failure when the material is exposed to great temperature fluctuations. In any case it is unnecessary to make the bonding layer thicker than 0.6 mm, although this is not an upper limit.

It will be understood that the bonding layer has no sharply defined minimum thickness as the latter depends on several factors, i.a. the grain sizes of the powder particles which are applied to the substrate to produce a good bonding to the ceramic material, and the quality (heat shock resistance, durability) required in each case. Thus, in some cases it can be tolerated that the bonding layer is spotwise pierced



by for instance  $\text{ZrO}_2$  particles. However, this is not preferred. Further, it will be understood that the bonding layer can merge gradually into the ceramics-containing layer, in fact this is just what is preferred. It has been found that a uniform, gradual transition from the metal-based bonding layer to the outer  $\text{ZrO}_2$  top layer provides the most reliable coatings, i.e. the  $\text{ZrO}_2$  content increases substantially uniformly from the bonding layer towards the  $\text{ZrO}_2$  top layer.

The alloy which is used for the bonding layer is, as mentioned above, based on aluminium as the main constituent and, preferably, the alloy consists substantially of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si. However, the choice of alloy composition will to some extent depend on the chemical composition of the substrate. An optimisation in this respect in a safe manner can only be made by thorough testing of the finished coating. Depending on the requirements which are made in each case, metals other than aluminium and silicon may be tolerated in minor amounts, for instance nickel and/or iron in amounts which preferably do not exceed 5% by weight, but which can be substantially higher depending on the chemical composition of the substrate. However, it is important that the bonding layer is compatible with the substrate. The bonding layer should also be as corrosion resistant as possible in the environment of use.

Thus, the abovementioned preferred percentage ranges, 60-80% Al and 40-20% Si, apply when impurities are absent, or left out of account. In addition to iron and/or other metallic components or impurities, the Al-Si alloy used for the bonding layer can contain metal oxides in an amount up to 8% by weight. Unless special measures are taken to avoid oxide formation, such as the use of vacuum or inert gas, the bonding layer will usually contain a few percent of metal

oxides formed due to the high temperature environment during thermal spraying of the Al-Si alloy powder.

The use of a bonding layer as herein described has been found to be the key to achieving a heat resistant, durable ceramic coating on an Al-based alloy substrate. Apparently, such bonding layer of rapidly solidified Al-Si based alloy effectively minimises the thermal/mechanical stress and strain caused by great temperature fluctuations or thermal shock. Thus, the use of such bonding layer constitutes an essential part of the present invention.

The cermet layer serves to provide a gradual transition between the metallic bonding layer and the ceramic zirconium dioxide top layer, whereby mechanical stresses during highly varying temperatures (heat shock) are reduced. However, for some application purposes the cermet layer can be omitted, as the quality of the total coating in use may still be found satisfactory. For especially demanding applications, such as in the case of engine parts to be exposed to high temperatures, it will generally be necessary or desirable to use a cermet layer between the bonding layer and the ceramic top layer. However, it will not always be necessary to use a cermet layer of the above described preferred type, i.e. in which the cermet layer content of ceramic component is increased gradually in the direction towards the outer zirconium dioxide top layer. The invention is not limited to the use of this preferred embodiment of the cermet layer, as any other embodiments of the cermet layer, used in conjunction with the described bonding layer, are considered to fall within the scope of the invention. Thus, for many applications it may be satisfactory, for instance, to use a cermet layer in which the content of the ceramic component increases non-uniformly, such as incrementally or stepwise,

in the direction towards the zirconium dioxide top layer. However, it should be noted that, preferably, the protective coating provided according to the invention includes a cermet layer between the bonding layer and the zirconium dioxide top layer.

The preferred cermet layer is suitably applied by thermal spraying, and a preferred embodiment of the method according to the invention resides in that the cermet layer is sprayed using two powder feeders, one for the metallic component and the other for the ceramic component, both powder types being introduced simultaneously into the heat zone of the spray gun. Equipment suitable for powder spraying will be described below.

The substrate (for instance an engine piston) to be coated can be cleaned in a conventional manner, and this operation preferably includes grit blasting with aluminium oxide particles, although other particulate materials can be used if desired, preferably then particles having properties similar to those of aluminium oxide particles. A preferred embodiment of the method according to the invention resides in that the substrate surface to be coated is cleaned by grit blasting with coarse grain aluminium oxide, preferably having grain sizes in the range 0.5-1.7 mm. It has been found that one will then achieve a suitably coarse substrate surface structure, and it is believed that stresses arise in the surface which because of a higher energy level in the surface serve to improve the adherence of the bonding layer (possibly a metallurgical bonding is achieved). Said coarse structure is also advantageous in that it permits spraying of relatively thick coatings when this is desired.

The spraying of the final zirconium dioxide top layer has been described above. Therefore, it is here only mentioned that the desired porosity of the ceramic top layer can be controlled in a conventional manner, for instance by adjusting the distance between the

spraying equipment and the surface to be coated. As mentioned above, a porosity of 5-15% by volume is aimed at according to the invention. It has been found that a certain porosity in the ceramic top layer is important for top layer toughness.

A high number of tests have been carried out in which coatings comprising bonding layer, cermet layer and  $ZrO_2$  top layer were sprayed on engine parts to be exposed to high temperatures. Plasma spray equipment known as Eutronic Plasma (from Castolin + Eutectic, Switzerland) was used. The drawing illustrates the temperature of the surface of the workpiece in typical experiments, as the protective coating was being built up. The start of the spraying is at 0  $\mu m$  coating thickness in the drawing. The thicknesses of the three layers were varied. The drawing shows typical thicknesses.

The substrate was cleaned and roughened by grit blasting with aluminium oxide. ("Metcolite" C), grain sizes 0.5-1.7 mm. The aluminium oxide grit was heated to 60-80°C before use so that it was free from moisture.

The bonding layer was sprayed without preheating of the substrate, and the surface temperature of the latter rose to about 300°C during the spraying. During the spraying of the cermet layer the work-piece was cooled with air or a mixture of air and carbon dioxide and thereby maintained at about 300°C. The drawing illustrates that this temperature was also maintained during the spraying of the initial 150  $\mu m$  of the zirconium dioxide layer, whereafter cooling with  $CO_2$  gas was used and controlled such that the surface temperature of the work-piece decreased gradually to 100°C at the end of the spraying.

As a rule the whole protective coating was sprayed virtually without stop between layers. Especially when the same metallic component is used in the cermet

layer as in the bonding layer, this is readily feasible by using two adjustable separate powder feeders, for the metallic component and the ceramic component, respectively.

Table 1 shows spraying parameters as generally used for the bonding layer, using the abovementioned Eutronic Plasma equipment (Model 85). These parameters are designed for spraying a rapidly solidified Al-35 Si powder (i.e. a powder in which the Si content is 35% by weight) onto a substrate of a size similar to that of an automobile engine piston crown. Desirably, slight adjustments should be made to the spraying parameters when powders of different Si contents are to be sprayed. The spraying parameters usually should also be adjusted to the size of the substrate to be coated. It is within the reach of the art-skilled to make such adjustments.

TABLE 1

Spraying parameters

Nozzle diameter	6 mm
Primary gas, argon	3.4 bar
Secondary gas, hydrogen	4 bar
Powder tube distance	4-6 mm
Driving gas, argon	40 ml/min.
Powder	39 g/min.
Ampere	600
Volt	54
Spraying distance	115 mm
Rotation velocity (perimeter)	50 m/min.
Feeding (per revolution)	5 mm
Number of passes	6
Thickness per pass	0.025 mm

Table 2 shows the yield strength, tensile strength and Vickers hardness of test specimens made by extruding well mixed Al and Si powders of various compositions. Specimens 1 to 4 were made from powders of particle sizes in the range of 40-70  $\mu\text{m}$  and specimens 5 to 12 were made from powders of particle sizes in the range 10 to 40  $\mu\text{m}$ . The mechanical properties of such an extruded specimen are indicative of the properties of a coating produced by thermal spraying of the rapidly solidified Al-Si powder made from the extruded specimen. As the data obtained for specimens 1 to 11 indicated that a rapidly solidified Al-Si powder containing a little less than 40% Si might give the best results, test 12 was run using an Al-35Si alloy. The right hand side column of Table 2 shows the results obtained when the complete,  $\text{ZrO}_2$ -finished coating was tested using the initially described accelerated test comprising heating/quenching cycles, the standard requirement in this test being 2000 cycles before failure.

As can be seen from Table 2, the heat and thermo-shock resistance properties of the coating according to the invention were found to meet the requirements when the Si content of the rapidly solidified Al-Si powder used was above 20% by weight. A Si content of 40% is not considered to be an upper limit, cf. test No. 4. However, so far a supply of rapidly, solidified metal powders containing more than 40% Si has not been available for testing.

In the heating/quenching test, the judgement of the coating was made by microscopic examination. An amount of spalling exceeding 5% of the surface area of the coating was taken as a limit, i.e. >5% meaning failure.

//

TABLE 2

Test No.	Alloy wt%	$R_{p0.2}$ N/mm <sup>2</sup>	$R_m$ N/mm <sup>2</sup>	Hardness HV5/30	Thermo-shock test, number of cycles.
1	Al 10 Si	143	244	70.4	about 200
2	Al 20 Si	186	295	95.7	about 2000
3	Al 30 Si	215	-	123.2	> 2000
4	Al 40 Si	-	-	153.2	> 2000
5	Al 15 Si	173	297	92.4	< 2000
6	Al 20 Si	190	306	94.9	about 2000
7	Al 25 Si	230	341	114.5	> 2000
8	Al 30 Si	229	358	125.3	> 2000
9	Al 25 Si	252	372	121.3	> 2000
10	Al 25 Si	250	382	121.4	> 2000
11	Al 25 Si	277	404	133.7	> 2000
12	Al 35 Si	235	362	128.2	> 2000

The substrates coated were Al alloys of the type commonly used for automobile engine pistons, such as silumin. Several coatings have been produced and tested using each of the Al-Si powders listed in Table 2, and the results were reasonably well reproducible.

The use of a top layer of stabilized or partially stabilized  $ZrO_2$  and the production of such top layer by thermal spraying are well known per se. It is also known that zirconium silicate can be used in place of zirconium oxide, and such modification should be understood to be within the scope of the present invention. Zirconium oxide is, however, superior to the silicate for the purposes of this invention, mainly due to the higher thermal conductivity of the latter.

Table 3 shows spraying parameters generally used for the  $ZrO_2$  top layer. The intermediate cermet layer was sprayed using similar parameters, gradually changing (some of the ) parameters from that of Table 1 to that of Table 3, note for instance 4 bar versus 7.4 bar for the secondary gas.

TABLE 3

Spraying parameters

Nozzle diameter	7	mm
Primary gas, argon	3.4	bar
Secondary gas, hydrogen	7.4	bar
Powder tube distance	4	mm
Driving gas, argon	2.3	bar
Powder	40	g/min.
Ampere	700	
Volt	58	
Spraying distance	100	mm
Rotation velocity (perimeter)	50	m/min.
Feeding (per revolution)	6	mm
Number of passes	30	



Similar tests have been carried out to see the effect of omitting the intermediate cermet layer, and it turned out that useful coatings could be produced, enduring more than 2000 cycles in the heating/quenching test. However, comparison tests showed superior results when the preferred intermediate cermet layer was included in the coating.

Preferred embodiments of the protective coatings according to the invention have also been tested in actual practice by being used on engine pistons and cylinder heads and have proved to endure the stresses very well. The testing has included both small and large articles (engine parts for marine diesel engines as well as for automobile engines, especially pistons and cylinder heads), and the results have been highly satisfactory. For instance, pistons coated with the herein described preferred protective coatings have been used in the automobile engines, and the automobiles have now been running more than 15000 km (for the Al-35Si bonding layer) with said coatings without damages to the coatings having been observed.

CLAIMS

1. An aluminium-based article having a heat and corrosion protective coating, especially engine parts such as piston crown or cylinder head, characterized in that it has a coating consisting of an aluminium-based bonding layer, preferably having a thickness in the range 0.1-0.6 mm, especially 0.3 mm, and an outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide, preferably having a thickness in the range 0.5-2.5 mm, especially 1.0-1.5 mm, and optionally a cermet layer, comprising zirconium dioxide and an aluminium-based metal component, between the bonding layer and the outer zirconium dioxide top layer.
2. An article according to claim 1, characterized in that the bonding layer is applied by thermal spraying of a rapidly solidified powder, the particle sizes thereof being preferably in the range 5  $\mu\text{m}$  - 60  $\mu\text{m}$ , especially 10 - 40  $\mu\text{m}$ .
3. An article according to claim 1 or 2, characterized in that the bonding layer substantially consists of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si.
4. An article according to any one of the preceding claims, characterized in that the cermet layer is a layer substantially consisting of zirconium dioxide and an aluminium-based alloy, preferably an alloy of substantially 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si, and that the metal ratio of the cermet layer decreases substantially uniformly in the direction towards the outer zirconium dioxide top layer, the zirconium dioxide ratio of the cermet layer increasing from 0 farthest in to 100% zirconium dioxide at the transition into the outer top layer, the cermet layer preferably having a thickness in the range 0.2-0.6 mm.

5. An article according to any one of the preceding claims, characterized in that the outer top layer of stabilized or partially stabilized  $ZrO_2$  has a porosity in the range 5-15% by volume.

6. A method of preparing an aluminium-based article having a heat and corrosion protective coating, especially engine parts such as piston crown or cylinder head, characterized by applying to the surface to be coated an Al-based bonding layer, preferably having a thickness in the range 0.1-0.6 mm, especially about 0.3 mm, and an outer top layer of stabilized or partially stabilized zirconium dioxide, preferably having a thickness in the range 0.5-2.5 mm, especially 1.0-1.5 mm, and optionally a cermet layer, comprising zirconium dioxide and an aluminium-based metal component, between the bonding layer and the outer zirconium dioxide top layer.

7. A method according to claim 6, characterized in that the bonding layer is applied by thermal spraying of a rapidly solidified powder, preferably a powder having particle sizes in the range 5  $\mu m$  - 60  $\mu m$ , especially 10 - 40  $\mu m$ .

8. A method according to claim 6 or 7, characterized in that an alloy substantially consisting of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si is used as aluminiumbased alloy for the bonding layer.

9. A method according to claim 6, 7 or 8, characterized in that there is applied as cermet layer a layer substantially consisting of zirconium dioxide and an aluminiumbased alloy, preferably an alloy of substantially 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si, the cermet layer being applied having a substantially uniformly decreasing metallic proportion, considered in the direction towards the outer zirconium

dioxide top layer, the zirconium dioxide proportion of the cermet layer increasing correspondingly from zero farthest in to 100% zirconium dioxide at the transition into the outer top layer, which cermet layer is preferably given a thickness in the range 0.2-0.6 mm.

10. A method according to any one of claims 6 to 9, characterized in that the cermet layer is applied by thermal spraying, the substrate being maintained at a temperature of about 300°C during spraying using gas cooling, for instance with a mixture of air and CO<sub>2</sub>, the substrate being preferably maintained at about 300°C during the spraying of the initial 100-200 µm of the ZrO<sub>2</sub> layer, whereafter the remainder of the ZrO<sub>2</sub> layer is sprayed using controlled cooling, preferably with CO<sub>2</sub> gas, such that the surface temperature of the work-piece gradually falls to about 100°C at the end of the ZrO<sub>2</sub> spraying.

11. A method according to any one of claims 6 to 10, characterized in that the surface to be coated is cleaned by grit blasting with coarse grain aluminium oxide, preferably having grain sizes in the range 0.5-1.7 mm.

12. A method according to any one of claims 6 to 11, characterized in that the cermet layer is applied by thermal powder spraying using two powder feeders, one for the metal component and the other for the ceramic component, simultaneously feeding both of the powder types into the hot zone of the spray gun.

13. The use of an Al-Si-based alloy bonding layer on the surface of an aluminium-based alloy substrate to be given a heat resistant protective coating, said bonding layer being applied as a rapidly solidified powder the particles of which have a frozen unstable microstructure.

14. The use according to claim 13 wherein said powder is applied to the substrate by thermal spraying.

15. The use according to claim 13 or 14 wherein the bonding layer consists of 60-80% by weight of Al and 40-20% by weight of Si, apart from impurities and metal oxides.

16. The use according to claim 15 wherein the bonding layer comprises up to 8% by weight of metal oxides.

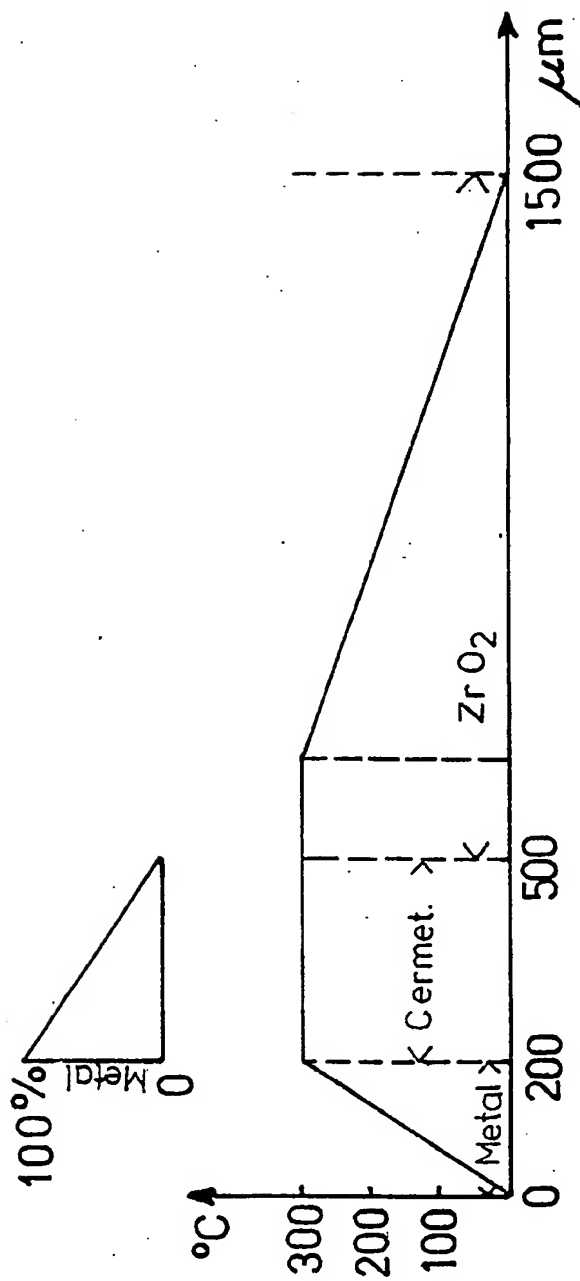
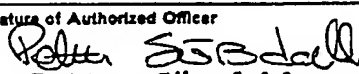


Fig.1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/NO86/00007

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <u>4</u>		
C 23 C 4/00, B 32 B 15/20		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC 4	B 32 B 15/00, /20, 18/00, 33/00; C 23 C 4/00, /04-/10	
US C1	29:56.8, 401 A; 427:142; 428:615, 621-686	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
SE, NO, DK, FI classes as above		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	GB, A, 2 003 935 (SWISS ALUMINIUM LTD) 21 March 1979 see claims 1-9; page 1, lines 46-82 & BE, 870293 NL, 7809112 FR, 2402532 DE, 2744725 US, 4180622 AT, 366420 CH, 633868 SE, 7809374	1, 2, 6, 7
Y	WO, A1, 82/01898 (CASTOLIN S A) 10 June 1982 see claims 1, 2, 7, 8, 14, 15; p 1, line 25-p 2, line 15 & FR, 2495503 CH, 645925	4, 9
Y	GB, A, 2 130 250 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS GmbH) 31 May 1984 .../...	4, 9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
1986-04-21	1986-04-25	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Swedish Patent Office	 Petter Sörsdahl	

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
	see claims 1-5, 13, 14; p 1, lines 81-125 & FR, 2536309 DE, 3242543 JP, 59096945	
Y	US, A, 3 091 548 (DILLON II, H P) 28 May 1963 see claim 1; fig 1	4,9
P	EP, A1, 0 139 396 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 2 May 1985 see page 4, line 22-page 5, line 26; fig 3	4;9,12



## ⑫ 公表特許公報(A)

昭62-501574

⑬ 公表 昭和62年(1987)6月25日

⑭ Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	部門(区分)	3(4)
C 23 C 4/00		6686-4K				
B 05 D 1/02		F-7180-4F				
	1 0 1	C-7258-4F				
	7/14	A-7258-4F				
	7/24	2121-4F				
B 32 B 15/04	3 0 2					

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 保護セラミック被覆を有するアルミニウム基製品とそれを製造する方法

⑯ 特 願 昭61-500821

⑰ 翻訳文提出日 昭61(1986)9月30日

⑱ 出 願 昭61(1986)1月29日

⑲ 国際出願 PCT/NO86/00007

⑳ 国際公開番号 WO86/04615

㉑ 国際公開日 昭61(1986)8月14日

優先権主張 ㉒ 1985年2月1日 ㉓ ノールウエー(NO) ㉔ 850403

⑳ 発 明 者 クベルネス、インガルド ノルウエー、1482 ニツテダル、ナイゴールド 10

㉑ 出 願 人 クベルネス、インガルド ノルウエー、1482 ニツテダル、ナイゴールド 10

㉒ 代 理 人 弁理士 青木 朗 外4名

㉓ 指 定 国 AT(広域特許), BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

## 請 求 の 範 囲

1. 熱及び腐食保護被覆を有する特にピストンヘッド又はシリンダーヘッドのようなエンジン部品であるアルミニウム基製品において、

該製品が好ましくは0.1-0.6mmの範囲特に0.3mmの厚さを用するアルミニウム基接着層と、安定化又は部分安定化二酸化ジルコニウムからなり好ましくは0.5-2.5mmの範囲、特に1.0-1.5mmの厚さを有する外部上層と、該接着層と該二酸化ジルコニウム外部上層との間に二酸化ジルコニウムとアルミニウム基金属成分を有する任意サーメット層とからなる被覆を有することを特徴とするアルミニウム基製品。

2. 前記接着層が、粒度が5μm-60μmの範囲が好ましく、特に10-40μmである急速凝固粉末の熱スプレーによって塗布されることを特徴とする請求の範囲第1項記載の製品。

3. 前記接着層が実質的に60-80重量%のAlと40-20重量%のSiからなることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の製品。

4. 前記サーメット層が二酸化ジルコニウムと、好ましくは60-80重量%のAlと40-20重量%のSiから実質的になるアルミニウム基金属合金とからなり、前記サーメット層の金属比率は二酸化ジルコニウム上層の方向にむかって実質的に均質に減少し、前記サーメット層の二酸化ジルコニウム比率が外部上層への変位により0から最高100%の二酸化ジルコニウムに増大し、前記サーメット層は好ましくは0.2-0.6mm

の範囲の厚さを有することを特徴とする請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項に記載の製品。

5. 前記安定化又は部分安定化ZrO<sub>2</sub>の外部上層が5-15体積%の多孔度を有することを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれか1項に記載の製品。

6. 熱及び腐食保護被覆を有する特にピストンヘッド又はシリンダーヘッドのようなエンジン部品であるアルミニウム基製品を製造する方法において、

該製品が好ましくは0.1-0.6mmの範囲特に0.3mmの厚さを用するアルミニウム基接着層と、安定化又は部分安定化二酸化ジルコニウムからなり好ましくは0.5-2.5mmの範囲、特に1.0-1.5mmの厚さを有する外部上層と、該接着層と該二酸化ジルコニウム外部上層との間に二酸化ジルコニウムとアルミニウム基金属成分を有する任意サーメット層とからなる被覆を有することを特徴とするアルミニウム基製品を製造する方法。

7. 前記接着層が、粒度が5μm-60μmの範囲が好ましく、特に10-40μmである急速凝固粉末の熱スプレーによって塗布されることを特徴とする請求の範囲第6項記載の方法。

8. 実質的に60-80重量%のAlと40-20重量%のSiからなる合金が該前記接着層用のアルミニウム基金属合金からなることを特徴とする請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。

9. サーメット層として二酸化ジルコニウムと、好ましくは60-80重量%のAlと40-20重量%のSiから実質的になるアルミニウム基金属合金とからなる合金が適用され、前記サー

メット層が二酸化ジルコニウム上層の方向にむかって実質的に均質に減少する金属比率を有して適用され、前記サーメット層の二酸化ジルコニウム比率が外部上層への変位により0から最高100%の二酸化ジルコニウムに増大し、前記サーメット層は好ましくは0.2-0.6mmの範囲の厚さを有することを特徴とする請求の範囲第6項、7項又は8項記載の方法。

10. 前記サーメット層が熱スプレーによって適用され、前記基体が、例えば空気とCO<sub>2</sub>の混合物によるガス冷却を用いながらスプレー中、約300℃の温度に保持され、該基体は初め100-200μmのZrO<sub>2</sub>層のスプレー中約300℃で好ましく保持され、その後、残りのZrO<sub>2</sub>層が、該加工品の表面温度がZrO<sub>2</sub>スプレーの終りに約100℃に徐々に低下するように好ましくはCO<sub>2</sub>ガスで制御冷却しながらスプレーされることを特徴とする請求の範囲第6項から第9項までのいずれか1項に記載の方法。

11. 被覆される表面が好ましくは0.5-1.7mmの粒度を有する粗い酸化アルミニウムを用いるグリットブラスト仕上げで浄化することを特徴とする請求の範囲第6項から第10項までのいずれか1項に記載の方法。

12. 前記サーメット層が、1つが金属成分、他の1つがセラミック成分用の2つの粉末供給装置を用い、同時に2種の粉末をスプレーガンの加熱域に送る熱粉末スプレーによって適用されることを特徴とする請求の範囲第6項から第11項までのいずれか1項に記載の方法。

13. アルミニウム基耐熱保護被覆を要するアルミニウム基

合金基体の表面に接着層が凍結不安定微細組織粒の急速凝固粉末として適用される、Al-Si 基合金接着層の用途。

14. 前記粉末が熱スプレーによって適用される請求の範囲第13項記載の用途。

15. 前記接着層が不純物と金属酸化物の他に60-80重量%のAlと40-20重量%のSiからなる請求の範囲第13項又は第14項記載の用途。

16. 前記接着層が8%以下の金属酸化物を有する請求の範囲第15項記載の用途。

## 明 細 書

保護セラミック被覆を有するアルミニウム基製品とそれを製造する方法

### 技術分野

本発明は遮熱被覆を具備するアルミニウム基製品、特にピストンクラウンやシリンダーヘッドのようなエンジン部品とその製法に関する。

### 背景技術

金属製品は遮熱層で被覆されより高温に耐える。例えばセラミック材料で例えばエンジンピストンを被覆することが知られている。より特にアルミニウム基(シルミン)エンジンピストンをZrO<sub>2</sub>のようなセラミック材料と酸化ジルコニウムを含有するセラミック材料の交互層とするサンドイッチ形状の遮熱層で被覆することが知られている。この種の同知被覆は表面にNi-Al接着層、次にサーメット層(30% NiAl、70% セラミックス)、セラミック層、その後セラミック層と交互する数サーメット層(70% NiAl、30% セラミックス)を有し、外部層はセラミックである。

セラミックとしてZrO<sub>2</sub>を有するサンドイッチ被覆を有する上記のような被覆を本発明者がその被覆に一般的に適用(付与)した試験を用いてテストした。

この加速試験はその被覆に加熱、そして急冷の処理サイク

ルを行なうものであり、各サイクルでは被覆を15秒間1100℃の炎にさらし次に15秒間水冷させ加圧水で乾燥する。

そのサンドイッチ被覆はアルミニウム合金被覆に対しての通常の熱抵抗の要求に合わないことがわかった。まずセラミック材料にクラック/フレーク(割れ)が発生し、次にZrO<sub>2</sub>上層で割れが始まった。

私の知識によれば上記一般的方法で試験されたセラミック被覆はアルミニウム合金に対して十分に密着する旨の報告はなされていない。

鉄/鋼基体にとってMCrAlY、ここでM=Ni, Co, Fe又はNiCoの接着層を用いることが知られている。Al基の基体に対して上記のようにすなわちニッケルが主金属であるニッケルアルミナイドの接着層を用いることが知られている。

安定化又は部分安定化ZrO<sub>2</sub>の外上層を有する遮熱被覆はアルミニウム合金の特殊接着層によりシルミンのようなアルミニウム合金の基体に良好に被覆することがわかった。セラミック層は接着層と外上層ZrO<sub>2</sub>間に用いられるのが好ましい。

### 発明の開示

そこで本発明は熱及び腐食保護被覆を有する特にピストンヘッド又はシリンダーヘッドのようなエンジン部品であるアルミニウム基製品において、

該製品がアルミニウム基接着層と、安定化又は部分安定化二酸化ジルコニウムからなる外部上層と、該接着層と該二酸化ジルコニウム外部上層との間に二酸化ジルコニウムとアル

ミニウム基金属成分を有する任意サーメット層とからなる被覆を有することを特徴とするアルミニウム基製品に関する。

好ましくは0.1-0.6mmの範囲特に約0.3mmの厚さを有する。アルミニウム基接着層が、安定化又は部分安定化二酸化ジルコニウムの外部上層は好ましくは0.5-2.5mmの範囲、特に1.0-1.5mmの厚さを有する。本発明の好ましい実施例は前記接着層が、急速凝固粉末の熱スプレーによって適用されることにある。粉末の粒度は5 $\mu$ m-60 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に10-40 $\mu$ mにある。

更に好ましい実施例では接着層が実質的に60-80重量%のAlと40-20重量%のSiからなる。従って前記粉末がこの成分を有することが好ましい。

他の好ましい実施例はサーメット層が二酸化ジルコニウムと、好ましくは60-80重量%のAlと40-20重量%のSiから実質的になるアルミニウム基金属とからなり、前記サーメット層の金属比率は二酸化ジルコニウム上層の方向にむかって実質的に均質に減少し、前記サーメット層の二酸化ジルコニウム比率が外部上層への変位により0から最高100%の二酸化ジルコニウムに増大する層である。該サーメット層は好ましくは0.2-0.6mmの範囲の厚さを有する。

他の本発明の好ましい実施例によれば、前記安定化又は部分安定化ZrO<sub>2</sub>の外部上層が5-15体積%の多孔度を有する。

本発明はまた、熱及び腐食保護被覆を有する特にピストンヘッド又はシリンダーヘッドのようなエンジン部品であるアルミニウム基製品を製造する方法において、

CO<sub>2</sub>の混合物によるガス冷却を用いながらスプレー中、約300℃の温度に保持され、該基体は初め100-200 $\mu$ mのZrO<sub>2</sub>層のスプレー中約300℃で好ましく保持され、その後、残りのZrO<sub>2</sub>層が、該加工品の表面温度がZrO<sub>2</sub>スプレーの終りに約100℃に徐々に低下するように好ましくはCO<sub>2</sub>ガスで制御冷却しながらスプレーされる。

酸化ジルコニウム層に従来法の熱スプレー法が適用される。約300℃の表面温度がセラミック層のスプレー中、基体に好ましいが、本発明の目的のために加工品（基体、例えばピストンヘッド）を酸化ジルコニウム層のスプレー中いく分強く、すなわち、表面温度が全スプレー操作の終りで約100℃に低下するように冷却することが有利であるとわかった。しかしながら、最も好ましいのは約300℃の表面温度が酸化ジルコニウム層の始めの100-200 $\mu$ m、好ましくは約150 $\mu$ mのスプレー中に保持されその上ガスによる強い冷却が開始される冷却の方法が用いられる。

当業者に周知の“安定化”と“部分安定化”なる表現はZrO<sub>2</sub>格子が他の酸化物、特にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgOによって安定化される。安定化又は部分安定化ZrO<sub>2</sub>粉末は購入できる。本発明の目的のためにY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を20%以下好ましくは8%又はMgOを24%以下含有する部分安定化方晶ZrO<sub>2</sub>が用いられる。

用語“急速凝固金属粉末”は金属学者によく知られている。急速凝固は、もし例えば金属液滴をゆっくり冷却するならば得られない所定の不安定な金属組織を“凝固”させるために用いられる。急速冷却は特に1以上の合金成分と、又は材料

該製品が好ましくは0.1-0.6mmの範囲、特に0.3mmの厚さを用するアルミニウム基接着層と、安定化又は部分安定化二酸化ジルコニウムからなり好ましくは0.5-2.5mmの範囲、特に1.0-1.5mmの厚さを有する外部上層と、該接着層と該二酸化ジルコニウム外部上層との間に二酸化ジルコニウムとアルミニウム基金属成分を有する任意サーメット層とからなる被覆を有することを特徴とするアルミニウム基製品を製造する方法を含む。

本発明の方法の好ましい実施例によれば接着層が、粒度が5 $\mu$ m-60 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に10-40 $\mu$ mである急速凝固粉末の熱スプレーによって適用される。

本方法の他の実施例によれば実質的に60-80重量%のAlと40-20重量%のSiからなる合金が該接着層用のアルミニウム基金属として用いられる。

本方法の他の好ましい実施例によれば、サーメット層として二酸化ジルコニウムと、好ましくは60-80重量%のAlと40-20重量%のSiから実質的になるアルミニウム基金属とからなる合金が適用され、前記サーメット層が二酸化ジルコニウム上層の方向にむかって実質的に均質に減少する金属比率を有して適用され、前記サーメット層の二酸化ジルコニウム比率が外部上層への変位により0から最高100%の二酸化ジルコニウムに増大し、前記サーメット層は好ましくは0.2-0.6mmの範囲の厚さを有する。

本発明の方法の更に他の実施例によればサーメット層が熱スプレー製品によって適用され、前記基体が、例えば空気と

内の腐折を避けるためにすなわちより十分な均一性を得るためにより大きな溶解度を有する合金を得ることが好ましい場合、特に応用できる。急速凝固金属粉末の製造が一般に知られている。そのような金属粉末は10<sup>4</sup>℃/分の大きさのオーダーの冷却速度を用いながら通常製造される。しかしながら、10<sup>4</sup>℃/分と大きな冷却速度は、小さな冷却速度がいくつかに十分応用できる微細組織の均質性を与えるので本発明の用途に適当な粉末を製造するのにいつも要求されるとは限らない。

高温に曝される燃焼エンジン部上のセラミック被覆は良好な熱衝撃性と密着性及び良好な腐食特性を有さなければならぬ。本発明により用いられる接着層は長い寿命を有する良好な総被覆を得るために決定的に重要であることがわかった。

接着層は約0.1-0.6mm、好ましくは約0.3mmの範囲の厚さを有する必要があることがわかった。もしも接着層が0.1mmより薄いと下地層を上層に接着する主な機能に不十分となる傾向があり、0.6mmより厚い接着層は材料を大きな温度変化を与えると材料破損の危険が増大することがわかった。とにかくこれは上限ではないが0.6mmより厚い接着層を作る必要がある。

接着層はいくつかの要因、すなわちセラミックへの良好な接着を得るため基体に適用される粉末粒子の粒度、及び各ケースで必要とされる特性（耐熱衝撃、耐久性）に厚さが依存するので厳格に規定された最小厚さはないことが理解されよう。このようにある場合には接着層はスポット的に例えば

ZrO<sub>2</sub>粒子により穴があくことが許容される。しかしこれは好ましくない。更に、接着層は好ましくはセラミック含有層内に徐々に溶けることが理解される。均一な、金属基接着層から外部ZrO<sub>2</sub>上層へのゆるやかな変位は最も信頼性ある被覆を与える。すなわちZrO<sub>2</sub>濃度が実質的に均一に接着層からZrO<sub>2</sub>上層の方へ増加する。

接着層として用いられる合金は上記のように主要成分としてアルミニウムに基づき、好ましくはその合金は実質的にAl 60-80重量%とSi 40-20重量%からなる。しかしながら、合金成分の選択はある程度基体の化学成分に依存する。この点において安全な方法での最適化は最終被覆の通しラストによりなされるのみである。各々の場合でなされる要求に依存して、アルミニウムとシリコン以外の金属はわずかな量でよい。例えばニッケル及び/又は鉄の量は5重量%を超えず基体の化学成分に依存し実質的に高くなる。しかしながら、接着層が基体とに適合することが重要である。接着層は使用環境においてできるだけ耐食性が必要でもある。

このように上記好ましい範囲、60-80% Al 及び40-20% Si は不純物がなく又は評価からはずされる場合にあってはまる。鉄及び/又は他の金属成分又は不純物に加えて、接着層として用いられたAl-Si合金は8重量%以下の金属酸化物を含有できる。特定の方法が真空又は不活性ガスの使用のような酸化物形成を避けるために採用されなければ接着層は、Al-Si合金粉末の熱スプレー中、高温環境によって形成された数%の金属酸化物を通常含むであろう。

好ましいサーメット層は熱スプレーによって適当に応用されそして本発明に係る方法の好ましい実施例はサーメット層が2つの粉末供給を用いてスプレーされる。1つの粉末は金属成分に対してであり、他の1つはセラミック成分に対してであり2つの粉末がスプレーガンの加熱ゾーン内に同時に導入される。粉末スプレーに適当な装置を以下説明する。被覆される基体(例えばエンジンピストン)を従来の方法で浄化しそしてこの工程は必要なら酸化アルミニウムの性質と同じ性質を有する他の粒子も用いられるが、酸化アルミニウム粒子でグリットブラスト仕上げを含む。本発明に係る方法の好ましい実施例は被覆すべき基体表面を粗い粒径好ましくは0.5-1.7mmの粒子径の酸化アルミニウムでグリットブラスト仕上げで浄化することにある。雖しもが適当に粗い基体表面組織を得ることがわかった。そしてその表面の高いエネルギーレベルにより表面に歪を生じ接着層の密着性(金属的接合が得られる)を改善できる。その粗い組織は望むならば比較的厚い被覆のスプレーを可能にする点で有利である。

仕上げ酸化ジルコニウム上層のスプレーを上記した。従ってここで所定のセラミック上層の多孔度が従来法、例えばスプレー装置と被覆される表面との間の距離を調節することによって制御される。上記のように5-15体積%の多孔度を本発明では目的とした。セラミック上層のある多孔度は上層特性に重要であることがわかった。

接着層、サーメット層とZrO<sub>2</sub>上層を有する被覆を高温に曝すエンジン部品にスプレーした。Eutronic Plasma(Castolin

こゝで記した接着層の使用はAl基合金基体上の耐熱、耐久性セラミック被覆を達成する鍵になることがわかった。明らかに、急速凝固Al-Si基合金の接着層は大きな温度変化又は熱衝撃によって生じた熱的/機械的応力及び歪を効果的に最小にする。そのような接着層は本発明の本質的部分を構成する。

サーメット層は金属接着層とセラミック酸化ジルコニウム上層間のゆるやかな変位を与えるのに寄与し、それによって種々の高温(熱衝撃)中の機械的応力が減少する。しかしながらある目的の態様では使用全被覆の品質がまだ十分であると認識されるのでサーメットを除くことができる。高温に曝されるエンジン部の場合のような特に必要な応用に對して、接着層とセラミック上層との間にサーメット層を用いることが一般的に必要であり、また望ましい。しかしながら、上記の好ましいタイプのサーメットの使用、すなわちセラミック成分のサーメット層含有量が外部酸化ジルコニウム上層の方向へ徐々に増加する使用はいつも必要とは限らない。本発明はサーメット層の好ましい実施例の使用に限定されない。というのは上記の接着層と関連して用いられたサーメット層の他の実施例が本発明の範囲に入るからである。従って多くの応用に対して、セラミック成分の含有量が不均一に増加又は徐々に酸化ジルコニウム上層の方向に増大するサーメット層を用いることが満足し得るものである。しかしながら、本発明に得られる保護被覆は接着層と酸化ジルコニウム上層間にサーメット層を含むことが注目される。

から+Eutectic、スイス)として知られたプラズマスプレー装置を用いた。図は典型的実験における保護被覆を形成している際の加工片の表面温度を示す、スプレーの始まりは図で0μm被覆厚さである。三層の厚さを表えた。図は代表的厚さを示す。

基体を浄化し酸化アルミニウム(\*Metcolite°C)、粒度0.5-1.7mmを用いたグリットブラスト仕上げで粗くした。酸化アルミニウムグリットを使用前に湿気をとるために60-80°Cに加熱した。

基板を予熱しないで接着層をスプレーし、そしてスプレー中基板表面を約300°Cに上げた。サーメット層のスプレー中加工片を空気又は空気と二酸化炭素の混合物で冷却しそれによって約300°Cに保持した。図によってこの温度は二酸化ジルコニウムの初めの150μmのスプレー中保持されその後CO<sub>2</sub>ガスでの冷却を行ない加工片の表面温度がスプレーの終りで徐々に100°Cに低下するように制御されたことを示す。

一般に全保護被覆を層間で停止しないでスプレーした。特に接着層の場合のようにサーメットでも同じ金属成分を用いる場合金属成分とセラミック成分に対してそれぞれ2つの調節可能な個々の粉末供給装置を用いることにより容易に実現される。

第1表は上記Eutronicプラズマ装置(型85)を用いながら接着層に一般的に用いられるスプレーパラメータを示す。これらのパラメータは急速凝固Al-35Si粉末(すなわちSi含有量が35重量%の粉末)を自動車のエンジンピスト

ンヘッドの基体と類似した大きさの基体にスプレーするように設計する。異なったSi含有量の粉末をスプレーする場合、わずかな調整をスプレーパラメータにするのが好ましい。スプレーパラメータは通常被覆される基体の大きさに基いて調整される。その調整は当業者の範囲にある。

第 1 表

## スプレーパラメータ

ノズル直径	6 mm
一次ガス、アルゴン	3.4 bar
二次ガス、水素	4 bar
粉末管距離	4 ~ 6 mm
キャリアガス、アルゴン	40 ml/min.
粉 末	39 g/min.
アンペア	600
ボルト	54
スプレー距離	115 mm
回転速度 (ベリメータ)	50 m/min.
送り (1 回転につき)	5 mm
パス回数	6
厚さ/回数	0.025 mm

第2表は種々の成分で十分に混合したAlとSi粉末を押出すことによって作られた試験片の耐力、引張り強さ及びビッカース硬さを示す。試験片1から4を40-70 μmの範囲の

第 2 表

試 験 No	合 金 wt%	R <sub>p</sub> 0.2 N/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	硬 さ HV 5/30	熱衝撃試験 サイクル数
1	Al 10 Si	143	244	70.4	about 200
2	Al 20 Si	186	295	95.7	about 2000
3	Al 30 Si	215	—	123.2	>2000
4	Al 40 Si	—	—	153.2	>2000
5	Al 15 Si	173	297	92.4	<2000
6	Al 20 Si	190	306	94.9	about 2000
7	Al 25 Si	230	341	114.5	>2000
8	Al 30 Si	229	358	125.3	>2000
9	Al 25 Si	252	372	121.3	>2000
10	Al 25 Si	250	382	121.4	>2000
11	Al 25 Si	277	404	133.7	>2000
12	Al 35 Si	235	362	128.2	>2000

基体被覆は通常自動車エンジンピストン用に用いられる種類のシリミンのようなAl合金であった。類種類の被覆を製造し、第2表で示した各Al-Si粉末を用いながら試験した。その結果は十分に再現性があった。

安定化又は部分安定化ZrO<sub>2</sub>を上層に使用することと熱スプレーで上層を製造することは本質的によく知られている。珪酸ジルコニウムは酸化ジルコニウムの代りに用いられることも知られその変形は本発明の範囲内であることが理解されよう。しかしながら酸化ジルコニウムは主に珪酸ジルコニウムの高い熱伝導性により本発明の目的のため珪酸ジルコニウム

粒度の粉末から製造し、試験片5から12を10-40 μmの範囲の粒度の粉末から製造した。

そのような押し試験片の機械的特性は押し試験片から製造された急速凝固Al-Si粉末の熱スプレーによって製造された被覆の特性を示している。試験片1から11で得られたデータは40%よりわずかに少ないSiを含有している急速凝固Al-Si粉末が最良の結果を示したように試験12をAl-35Si合金を用いて行なった。第2表の右側は完全なZrO<sub>2</sub>仕上げ被覆が、初めに記した加熱/冷却サイクル、標準条件で2000サイクルの加速試験を用いながらテストされた際に得られた結果を示す。

第2図からわかるように、本発明に係る被覆の耐熱及び耐熱衝撃特性は使用された急速凝固Al-Si粉末中のSi含有量が20重量%以上である時に条件に合うことがわかった。40%のSi含有量は試験No.4を参照すれば上限とは思われない。しかしながら、これ迄40%を超えたSiを含有する急速凝固金属粉末の供給は試験用として入手されなかった。

加熱/冷却試験では被覆の判断が顕微鏡試験でなされた。被覆の表面積の5%を超えたスポーリングの量を限界、すなわち75%は破損を意味とした。

より優れている。

第3表はZrO<sub>2</sub>上層用に一般的に用いられるスプレーパラメータを示す。同じパラメータを用いながら中間サーメット層をスプレーし、徐々に第1表から第3表のパラメータに変え、例えば二次ガスとして4バールに対し7.4バールとした。

第 3 表

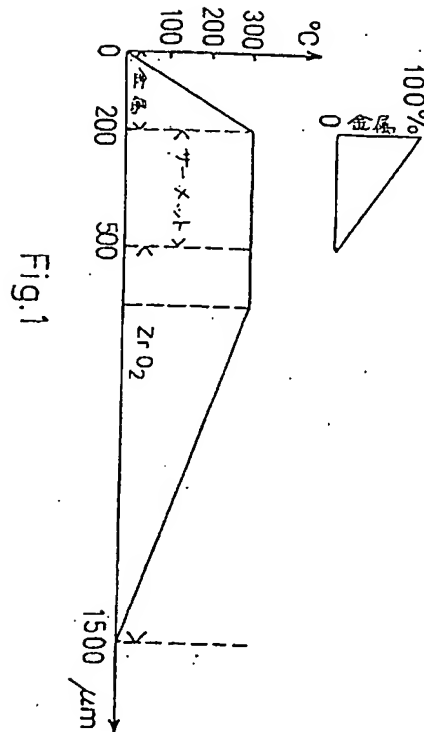
## スプレーパラメータ

ノズル直径	7 mm
一次ガス、アルゴン	3.4 bar
二次ガス、水素	7.4 bar
粉末管距離	4 mm
キャリアガス、アルゴン	2.3 bar
粉 末	40 g/min.
アンペア	700
ボルト	58
スプレー距離	100 mm
回転速度 (ベリメータ)	50 m/min.
送り (1 回転につき)	6 mm
パス回数	30

同様の試験を行なって中間サーメット層を除いた効果を観察し、その結果加熱/急冷試験の2000サイクル以上に耐える有用な被覆が製造できることがわかった。しかしながら、比較試験は好ましい中間サーメット層を被覆に含めた場合より、

優れた結果を示した。

本発明に係る保護被覆の好ましい実施例はエンジンピストンとシリンダーヘッドに用いて実際になされ歪に非常によく耐えることがわかった。試験は小さな製品そして大きな製品の両方（船舶ディーゼルエンジン用と自動車エンジン用のエンジン部、特にピストン及びシリンダーヘッド）を行ない、十分に満足な結果であった。例えばここで述べた好ましい保護被覆で被覆したピストンは自動車エンジンに用いられその自動車はその被覆に何の損傷もなく 15000km を超える走行をしている（A2-35Si 接着層）。



## 国際調査報告

International Application No. PCT/NO86/00007

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
According to International Patent Classification (IPC) or to some other classification and IPC:		
C 23 C 4/00, B 32 B 15/20		
A. FIELD SEARCHED		
Classification Scheme		
IPC 4	B 32 B 15/00, /20, 18/00, 33/00; C 23 C 4/00, /04-/10	
US C1	2956.8, 401 A, 427.142, 428.615, 621-686	
SE, NO, DK, FI classes as above		
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	GB, A, 2 003 935 (SWISS ALUMINIUM LTD) 21 March 1979 see claims 1-9; page 1, lines 46-52 4 BE, 870293 NL, 7809112 FR, 2402532 DE, 2744725 US, 4100622 AT, 366420 CH, 633868 SE, 7809374	1, 2, 6, 7
Y	NO, A1, 82/01898 (CASTOLIN S A) 10 June 1982 see claims 1, 2, 7, 8, 14, 15; p 1, line 25-p 2, line 13 4 FR, 2495303 CH, 645925	4, 9
Y	GB, A, 2 130 250 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN 4 LOOS GmbH) 31 May 1984 .../...	4, 9
<p>* Personal observations of cited documents: "</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular interest</p> <p>"B" document considered not published on or after the international filing date</p> <p>"C" document which may show aspects of novelty claimed or which is cited to establish the prior art of a further claim of other aspect (not in the scope of the present invention)</p> <p>"D" document relating to an art or discipline, not, technique or other thing</p> <p>"E" document published on or after the international filing date but later than the priority date of the present invention</p> <p>"F" later document published after the international filing date or priority date and in conflict with the substance but not in conflict with the principle or theory underlying the invention</p> <p>"G" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p> <p>"H" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p> <p>"I" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p> <p>"J" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p> <p>"K" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p> <p>"L" document of particular relevance: the claimed invention is based on the prior art or claimed in the prior art</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Audit of Compliance of the International Search Report		Date of Issuance of the International Search Report
1986-04-21		1986-04-25
International Searching Authority		Signature of Authority of Office
Swedish Patent Office		Per Erik Sjöström

Form PCT/ISA/210 (second sheet) January 1985

International Application No. PCT/NO86/00007

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
	see claims 1-5, 13, 14; p 1, lines 81-125 4 FR, 2536309 DE, 3242543 JP, 59096945	
Y	US, A, 3 091 548 (DILLON II, H P) 28 May 1963 see claim 1; fig 1	4, 9
P	EP, A1, 0 139 396 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP) 2 May 1985 see page 4, line 22-page 5, line 26; fig 3	4, 9, 12

Form PCT/ISA/210 (cont.) January 1985